

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339417

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C08K 3/02
C08K 5/3492
C08K 5/49
C08L101/00

(21)Application number : 04-149741

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1992

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME
MAEDA KATSUAKI

(54) LOW-VOLATILE FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION RESISTANT TO HEAT AND IMPACT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject resin composition excellent in low volatility, flame retardancy, good fluidity, heat resistance and impact resistance.

CONSTITUTION: The objective resin composition comprising (A) a thermoplastic resin, (B) a phosphorus-contg. flame retardant, an organophosphorus compound and/or red phosphorus, and (C) a triazine skeleton-contg. compound having a specific thermal decomposition temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2603029

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-339417

(43) 公開日 平成5年(1993)12月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/02	K A B	7242-4 J		
5/3492	K B N	7242-4 J		
5/49	K B Y	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-149741

(22) 出願日 平成4年(1992)6月10日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 前田 勝昭

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び/または赤リンである含リン難燃剤及び(C) 特定の熱分解温度のトリアジン骨格含有化合物を含有する低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤、及び (C) トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物であって、該 (C) トリアジン骨格含有化合物の熱分解温度の指標である空気中での加熱試験 (昇温速度10℃/分) において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることを特徴とする低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は優れた難燃性を有する樹脂組成物に関する。更に詳しくは、低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されるに至っている。近年、かかる分野で使用されるプラスチック材料に対し、安全上の問題から、難燃性の要求が高まってきており、種々の難燃性規格が定められている。易燃性のかかる樹脂に難燃性を付与する方法として、種々の方法が提案されているが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン化合物、及び必要に応じ酸化アンチモンを樹脂に添加する方法が採用されている。臭素化合物としては、テカプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノールA、ブロム化フタルイミドなどの核臭素置換芳香族化合物が知られているが、これらの難燃剤の添加による方法は優れた難燃性が得られるものの、衝撃強度や熱変形温度が低下し、場合によっては難燃剤が樹脂の成形品表面にブリード・アウトして成形品外観を悪化させたりするなどの問題を有していた。更にまた樹脂の成形時に、ハロゲン化合物の熱分解により、人体に有害なガスを発生したり、金型及びスクリューを腐蝕するなどの問題を有していた。

【0003】 このためハロゲン化合物を用いないで難燃化する方法が検討されている。かかる方法として、樹脂に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を添加する方法が知られているが、十分な難燃性を得るためには、上記水和金属化合物を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。

【0004】 一方、このような水和金属化合物を用いない方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエーテル、有機リン化合物、トリアジン及び／又はその誘導体より選ばれる含臭素化合物よりなる難燃性樹脂組成物 (特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書)、A

B S樹脂に赤リン、メラミン、熱架橋硬化性樹脂を配合してなる難燃性樹脂組成物 (特開昭61-291643号公報) が提案されている。しかしながら、上記特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書、及び特開昭61-291643号公報に記載の樹脂組成物は、いずれもハロゲン化合物を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、流動性の低いポリフェニレンエーテルを主体としているため、樹脂組成物の成形性が劣るという問題があった。

【0005】 そして更には、トリアジン骨格含有化合物の一つであるメラミンは、昇華性を有し射出成形時に金型に粉体状に付着する (モールドディポジット) という問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を達成するための手段】 本発明者らは難燃性樹脂組成物の低揮発性を鋭意検討した結果、従来の (A) 熱可塑性樹脂と (B) 含リン難燃剤に対して、特定の熱安定性を有する (C) トリアジン骨格含有化合物を組み合わせることにより、驚くべきことに難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性を保持しつつ、耐揮発性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

【0008】 即ち、本発明は、(A) 熱可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤、及び (C) トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物であって、該 (C) トリアジン骨格含有化合物の熱分解温度の指標である空気中での加熱試験 (昇温速度10℃/分) において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることを特徴とする低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物である。

【0009】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂と、(B) 含リン難燃剤と、特定の熱安定性を有する (C) トリアジン骨格含有化合物を含有し、そのいずれを欠いても発明の目的を達成することができない。上記 (A) 成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B) 成分は (C) 成分と共に (A) 成分に対して難燃性を付与するための成分である。

【0010】 ここで、(C) 成分は (B) 成分の難燃助剤として作用するが、空気中での加熱試験 (昇温速度10℃/分) において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることが必須である。それが300℃未満のトリアジン骨格含有化合物を用いると射出成形時に粉体状に金型付着を起こす。本発明の上記 (A) 成分の

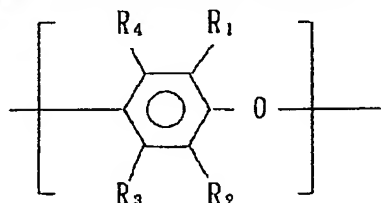
熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更にはゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体がより好ましい。

【0011】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(E₃PDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族*



【0019】但し、R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではない

*ビニル単量体とは、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-プロモスチレン、2,4,5-トリプロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、α-メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0μmが好ましく、特に0.2~3.0μmが好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の(A)成分のポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)とは、下記式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

【0018】

【化1】

..... (1)

く、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g

／デシリットル、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20～0.7デシリットル／gの範囲にあることが好ましく、0.30～0.60デシリットル／gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0020】本発明の(B)成分は、有機リン化合物及び／又は赤リンである含リン難燃剤である。上記有機リン化合物とは、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000 1010 1020 1030 1040 1050 1060 1070 1080 1090 1100 1110 1120 1130 1140 1150 1160 1170 1180 1190 1200 1210 1220 1230 1240 1250 1260 1270 1280 1290 1300 1310 1320 1330 1340 1350 1360 1370 1380 1390 1400 1410 1420 1430 1440 1450 1460 1470 1480 1490 1500 1510 1520 1530 1540 1550 1560 1570 1580 1590 1600 1610 1620 1630 1640 1650 1660 1670 1680 1690 1700 1710 1720 1730 1740 1750 1760 1770 1780 1790 1800 1810 1820 1830 1840 1850 1860 1870 1880 1890 1900 1910 1920 1930 1940 1950 1960 1970 1980 1990 2000 2010 2020 2030 2040 2050 2060 2070 2080 2090 2100 2110 2120 2130 2140 2150 2160 2170 2180 2190 2200 2210 2220 2230 2240 2250 2260 2270 2280 2290 2300 2310 2320 2330 2340 2350 2360 2370 2380 2390 2400 2410 2420 2430 2440 2450 2460 2470 2480 2490 2500 2510 2520 2530 2540 2550 2560 2570 2580 2590 2600 2610 2620 2630 2640 2650 2660 2670 2680 2690 2700 2710 2720 2730 2740 2750 2760 2770 2780 2790 2800 2810 2820 2830 2840 2850 2860 2870 2880 2890 2900 2910 2920 2930 2940 2950 2960 2970 2980 2990 3000 3010 3020 3030 3040 3050 3060 3070 3080 3090 3100 3110 3120 3130 3140 3150 3160 3170 3180 3190 3200 3210 3220 3230 3240 3250 3260 3270 3280 3290 3300 3310 3320 3330 3340 3350 3360 3370 3380 3390 3400 3410 3420 3430 3440 3450 3460 3470 3480 3490 3500 3510 3520 3530 3540 3550 3560 3570 3580 3590 3600 3610 3620 3630 3640 3650 3660 3670 3680 3690 3700 3710 3720 3730 3740 3750 3760 3770 3780 3790 3800 3810 3820 3830 3840 3850 3860 3870 3880 3890 3900 3910 3920 3930 3940 3950 3960 3970 3980 3990 4000 4010 4020 4030 4040 4050 4060 4070 4080 4090 4100 4110 4120 4130 4140 4150 4160 4170 4180 4190 4200 4210 4220 4230 4240 4250 4260 4270 4280 4290 4300 4310 4320 4330 4340 4350 4360 4370 4380 4390 4400 4410 4420 4430 4440 4450 4460 4470 4480 4490 4500 4510 4520 4530 4540 4550 4560 4570 4580 4590 4600 4610 4620 4630 4640 4650 4660 4670 4680 4690 4700 4710 4720 4730 4740 4750 4760 4770 4780 4790 4800 4810 4820 4830 4840 4850 4860 4870 4880 4890 4900 4910 4920 4930 4940 4950 4960 4970 4980 4990 5000 5010 5020 5030 5040 5050 5060 5070 5080 5090 5100 5110 5120 5130 5140 5150 5160 5170 5180 5190 5200 5210 5220 5230 5240 5250 5260 5270 5280 5290 5300 5310 5320 5330 5340 5350 5360 5370 5380 5390 5400 5410 5420 5430 5440 5450 5460 5470 5480 5490 5500 5510 5520 5530 5540 5550 5560 5570 5580 5590 5600 5610 5620 5630 5640 5650 5660 5670 5680 5690 5700 5710 5720 5730 5740 5750 5760 5770 5780 5790 5800 5810 5820 5830 5840 5850 5860 5870 5880 5890 5900 5910 5920 5930 5940 5950 5960 5970 5980 5990 6000 6010 6020 6030 6040 6050 6060 6070 6080 6090 6100 6110 6120 6130 6140 6150 6160 6170 6180 6190 6200 6210 6220 6230 6240 6250 6260 6270 6280 6290 6300 6310 6320 6330 6340 6350 6360 6370 6380 6390 6400 6410 6420 6430 6440 6450 6460 6470 6480 6490 6500 6510 6520 6530 6540 6550 6560 6570 6580 6590 6600 6610 6620 6630 6640 6650 6660 6670 6680 6690 6700 6710 6720 6730 6740 6750 6760 6770 6780 6790 6800 6810 6820 6830 6840 6850 6860 6870 6880 6890 6900 6910 6920 6930 6940 6950 6960 6970 6980 6990 7000 7010 7020 7030 7040 7050 7060 7070 7080 7090 7100 7110 7120 7130 7140 7150 7160 7170 7180 7190 7200 7210 7220 7230 7240 7250 7260 7270 7280 7290 7300 7310 7320 7330 7340 7350 7360 7370 7380 7390 7400 7410 7420 7430 7440 7450 7460 7470 7480 7490 7500 7510 7520 7530 7540 7550 7560 7570 7580 7590 7600 7610 7620 7630 7640 7650 7660 7670 7680 7690 7700 7710 7720 7730 7740 7750 7760 7770 7780 7790 7800 7810 7820 7830 7840 7850 7860 7870 7880 7890 7900 7910 7920 7930 7940 7950 7960 7970 7980 7990 8000 8010 8020 8030 8040 8050 8060 8070 8080 8090 8100 8110 8120 8130 8140 8150 8160 8170 8180 8190 8200 8210 8220 8230 8240 8250 8260 8270 8280 8290 8300 8310 8320 8330 8340 8350 8360 8370 8380 8390 8400 8410 8420 8430 8440 8450 8460 8470 8480 8490 8500 8510 8520 8530 8540 8550 8560 8570 8580 8590 8600 8610 8620 8630 8640 8650 8660 8670 8680 8690 8700 8710 8720 8730 8740 8750 8760 8770 8780 8790 8800 8810 8820 8830 8840 8850 8860 8870 8880 8890 8900 8910 8920 8930 8940 8950 8960 8970 8980 8990 9000 9010 9020 9030 9040 9050 9060 9070 9080 9090 9100 9110 9120 9130 9140 9150 9160 9170 9180 9190 9200 9210 9220 9230 9240 9250 9260 9270 9280 9290 9300 9310 9320 9330 9340 9350 9360 9370 9380 9390 9400 9410 9420 9430 9440 9450 9460 9470 9480 9490 9500 9510 9520 9530 9540 9550 9560 9570 9580 9590 9600 9610 9620 9630 9640 9650 9660 9670 9680 9690 9700 9710 9720 9730 9740 9750 9760 9770 9780 9790 9800 9810 9820 9830 9840 9850 9860 9870 9880 9890 9900 9910 9920 9930 9940 9950 9960 9970 9980 9990 10000 10010 10020 10030 10040 10050 10060 10070 10080 10090 10100 10110 10120 10130 10140 10150 10160 10170 10180 10190 10200 10210 10220 10230 10240 10250 10260 10270 10280 10290 10300 10310 10320 10330 10340 10350 10360 10370 10380 10390 10400 10410 10420 10430 10440 10450 10460 10470 10480 10490 10500 10510 10520 10530 10540 10550 10560 10570 10580 10590 10600 10610 10620 10630 10640 10650 10660 10670 10680 10690 10700 10710 10720 10730 10740 10750 10760 10770 10780 10790 10800 10810 10820 10830 10840 10850 10860 10870 10880 10890 10900 10910 10920 10930 10940 10950 10960 10970 10980 10990 11000 11010 11020 11030 11040 11050 11060 11070 11080 11090 11100 11110 11120 11130 11140 11150 11160 11170 11180 11190 11200 11210 11220 11230 11240 11250 11260 11270 11280 11290 11300 11310 11320 11330 11340 11350 11360 11370 11380 11390 11400 11410 11420 11430 11440 11450 11460 11470 11480 11490 11500 11510 11520 11530 11540 11550 11560 11570 11580 11590 11600 11610 11620 11630 11640 11650 11660 11670 11680 11690 11700 11710 11720 11730 11740 11750 11760 11770 11780 11790 11800 11810 11820 11830 11840 11850 11860 11870 11880 11890 11900 11910 11920 11930 11940 11950 11960 11970 11980 11990 12000 12010 12020 12030 12040 12050 12060 12070 12080 12090 12100 12110 12120 12130 12140 12150 12160 12170 12180 12190 12200 12210 12220 12230 12240 12250 12260 12270 12280 12290 12300 12310 12320 12330 12340 12350 12360 12370 12380 12390 12400 12410 12420 12430 12440 12450 12460 12470 12480 12490 12500 12510 12520 12530 12540 12550 12560 12570 12580 12590 12600 12610 12620 12630 12640 12650 12660 12670 12680 12690 12700 12710 12720 12730 12740 12750 12760 12770 12780 12790 12800 12810 12820 12830 12840 12850 12860 12870 12880 12890 12900 12910 12920 12930 12940 12950 12960 12970 12980 12990 13000 13010 13020 13030 13040 13050 13060 13070 13080 13090 13100 13110 13120 13130 13140 13150 13160 13170 13180 13190 13200 13210 13220 13230 13240 13250 13260 13270 13280 13290 13300 13310 13320 13330 13340 13350 13360 13370 13380 13390 13400 13410 13420 13430 13440 13450 13460 13470 13480 13490 13500 13510 13520 13530 13540 13550 13560 13570 13580 13590 13600 13610 13620 13630 13640 13650 13660 13670 13680 13690 13700 13710 13720 13730 13740 13750 13760 13770 13780 13790 13800 13810 13820 13830 13840 13850 13860 13870 13880 13890 13900 13910 13920 13930 13940 13950 13960 13970 13980 13990 14000 14010 14020 14030 14040 14050 14060 14070 14080 14090 14100 14110 14120 14130 14140 14150 14160 14170 14180 14190 14200 14210 14220 14230 14240 14250 14260 14270 14280 14290 14300 14310 14320 14330 14340 14350 14360 14370 14380 14390 14400 14410 14420 14430 14440 14450 14460 14470 14480 14490 14500 14510 14520 14530 14540 14550 14560 14570 14580 14590 14600 14610 14620 14630 14640 14650 14660 14670 14680 14690 14700 14710 14720 14730 14740 14750 14760 14770 14780 14790 14800 14810 14820 14830 14840 14850 14860 14870 14880 14890 14900 14910 14920 14930 14940 14950 14960 14970 14980 14990 15000 15010 15020 15030 15040 15050 15060 15070 15080 15090 15100 15110 15120 15130 15140 15150 15160 15170 15180 15190 15200 15210 15220 15230 15240 15250 15260 15270 15280 15290 15300 15310 15320 15330 15340 15350 15360 15370 15380 15390 15400 15410 15420 15430 15440 15450 15460 15470 15480 15490 15500 15510 15520 15530 15540 15550 15560 15570 15580 15590 15600 15610 15620 15630 15640 15650 15660 15670 15680 15690 15700 15710 15720 15730 15740 15750 15760 15770 15780 15790 15800 15810 15820 15830 15840 15850 15860 15870 15880 15890 15900 15910 15920 15930 15940 15950 15960 15970 15980 15990 16000 16010 16020 16030 16040 16050 16060 16070 16080 16090 16100 16110 16120 16130 16140 16150 16160 16170 16180 16190 16200 16210 16220 16230 16240 16250 16260 16270 16280 16290 16300 16310 16320 16330 16340 16350 16360 16370 16380 16390 16400 16410 16420 16430 16440 16450 16460 16470 16480 16490 16500 16510 16520 16530 16540 16550 16560 16570 16580 16590 16600 16610 16620 16630 16640 16650 16660 16670 16680 16690 16700 16710 16720 16730 16740 16750 16760 16770 16780 16790 16800 16810 16820 16830 16840 16850 16860 16870 16880 16890 16900 16910 16920 16930 16940 16950 16960 16970 16980 16990 17000 17010 17020 17030 17040 17050 17060 17070 17080 17090 17100 17110 17120 17130 17140 17150 17160 17170 17180 17190 17200 17210 17220 17230 17240 17250 17260 17270 17280 17290 17300 17310 17320 17330 17340 17350 17360 17370 17380 17390 17400 17410 17420 17430 17440 17450 17460 17470 17480 17490 17500 17510 17520 17530 17540 17550 17560 17570 17580 17590 17600 17610 17620 17630 17640 17650 17660 17670 17680 17690 17700 17710 17720 17730 17740 17750 17760 17770 17780 17790 17800 17810 17820 17830 17840 17850 17860 17870 17880 17890 17900 17910 17920 17930 17940 17950 17960 17970 17980 17990 18000 18010 18020 18030 18040 18050 18060 18070 18080 18090 18100 18110 18120 18130 18140 18150 18160 18170 18180 18190 18200 18210 18220 18230 18240 18250 18260 18270 18280 18290 18300 18310 18320 18330 18340 18350 18360 18370 18380 18390 18400 18410 18420 18430 18440 18450 18460 18470 18480 18490 18500 18510 18520 18530 18540 18550 18560 18570 18580 18590 18600 18610 18620 18630 18640 18650 18660 18670 18680 18690 18700 18710 18720 18730 18740 18750 18760 18770 18780 18790 18800 18810 18820 18830 18840 18850 18860 18870 18880 18890 18900 18910 18920 18930 18940 18950 18960 18970 18980 18990 19000 19010 19020 19030 19040 19050 19060 19070 19080 19090 19100 19110 19120 19130 19140 19150 19160 19170 19180 19190 19200 19210 19220 19230 19240 19250 19260 19270 19280 19290 19300 19310 19320 19330 19340 19350 19360 19370 19380 19390 19400 19410 19420 19430 19440 19450 19460 19470 19480 19490 19500 19510 19520 19530 19540 19550 19560 19570 19580 19590 19600 19610 19620 19630 19640 19650 19660 19670 19680 19690 19700 19710 19720 19730 19740 19750 19760 19770 19780 19790 19800 19810 19820 19830 19840 19850 19860 19870 19880 19890 19900 19910 19920 19930 19940 19950 19960 19970 19980 19990 20000 20010 20020 20030 20040 20050 20060 20070 20080 20090 20100 20110 20120 20130 20140 20150 20160 20170 20180 20190 20200 20210 20220 20230 20240 20250 20260 20270 20280 20290 20300 20310 20320 20330 20340 20350 20360 20370 20380 20390 20400 20410 20420 20430 20440 20450 20460 20470 20480 20490 20500 20510 20520 20530 20540 20550 20560 20570 20580 20590 20600 20610 20620 20630 20640 20650 20660 20670 20680 20690 20700 20710 20720 20730 20740 20750 20760 20770 20780 20790 20800 20810 20820 20830 20840 20850 20860 20870 20880 20890 20900 20910 20920 20930 20940 20950 20960 20970 20980 20990 21000 21010 21020 21030 21040 21050 21060 21070 21080 21090 21100 21110 21120 21130 21140 21150 21160 21170 21180 21190 21200 21210 21220 21230 21240 21250 21260 21270 21280 21290 21300 21310 21320 21330 21340 21350 21360 21370 21380 21390 21400 21410 21420 21430 21440 21450 21460 21470 21480 21490 21500 21510 21520 21530 21540 21550 21560 21570 21580 21590 21600 21610 21620 21630 21640 21650 21660 21670 21680 21690 21700 21710 21720 21730 21740 21750 21760 21770 21780 21790 21800 21810 21820 21830 21840 21850 21860 21870 21880 21890 21900 21910 21920 21930 21940 21950 21960 219

8

* * 【化5】



※ ※ 【化6】



★ ★ 【化7】



☆ ☆ 【化8】



◆ ◆ 【化9】

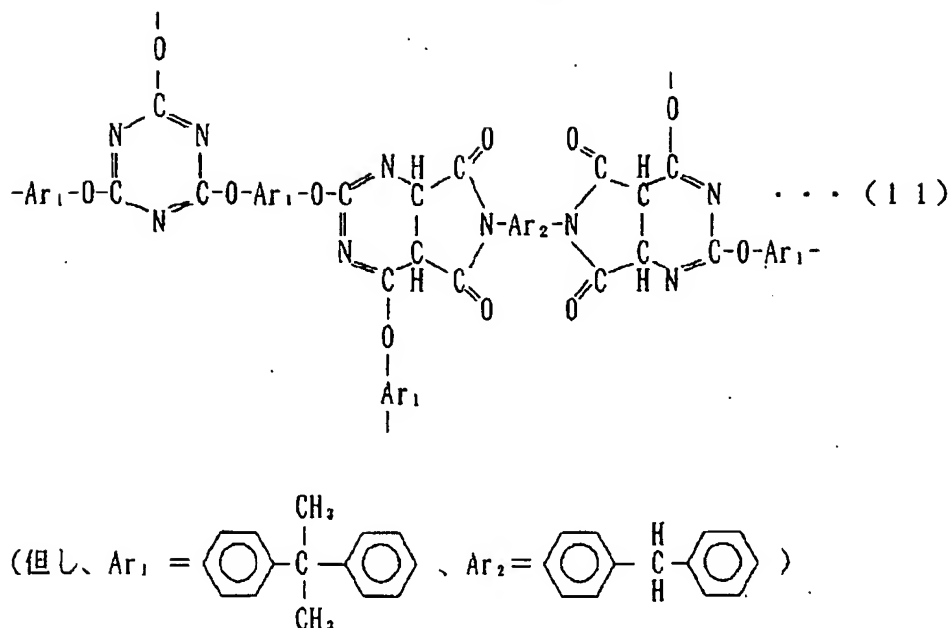


【化 1 0】



【0035】

* * 【化11】



【0036】また、本発明の樹脂組成物の流動性を向上させる必要がある場合には、(D) 高級脂肪酸アミド化合物を配合することができ、それは高級脂肪酸と、(イ) ジアミン類または(ロ) アミノアルコール類との反応物である。ここで、高級脂肪酸とは炭素数11~21のアルキル基またはアルケニル基を有する脂肪酸であり、特にステアリン酸が好ましい。

【0037】また、上記ジアミン類とは炭素数2~10の炭化水素のジアミン類であり、特にエチレンジアミンが好ましい。更には、上記アミノアルコール類とは炭素数2~10の炭化水素のアミノアルコール類であり、例えばモノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール等が挙げられる。

【0038】本発明の(D)成分の高級脂肪酸アミド化合物としては特に、エチレン・ビス・ステアリルアミド(Ethylenebisstearamide)が好ましく、難燃性と耐熱性と耐衝撃性を保持しつつ、流動性を向上させる。本発明の樹脂組成物を構成する(A)熱可塑性樹脂と(B)含リン難燃剤と(C)トリアジン骨格含有化合物と(D)高級脂肪酸アミド化合物との量比については、(A)が50~80重量%、(B)が1~45重量% (C)が1~30重量%、(D)が0~20重量%の範囲にあることが好ましい。上記範囲外では、耐揮発性、難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性のバランスが取れなくなる傾向にある。

【0039】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば熔融混練することなどにより得られるが、その際にBHT等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、難燃剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。

【0040】このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形または押出成形することにより、耐揮発性、難燃性、流動性と耐衝撃性と耐熱性の優れた成形品が得られる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径；ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0042】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここに N_i は、粒子径が D_i であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度 η_{sp}/c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18ミリリットルとメタノール2ミリリットルの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0043】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/デシリットルの溶液とし、この溶液10ミリリットルをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t_1 を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。

$$\eta_{sp}/c = \{t_1 / (t_0 - 1)\} / c$$

(C：ポリマー濃度g/デシリットル)

50 (3) 揮発性

島津熱分析装置DT-40を用いて、空気気流下、10℃/分で昇温し、10重量%重量減少する温度を組成物の揮発性の尺度とした。

(4) アイゾット衝撃強度; ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(5) ピカット軟化温度; ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(6) メルトフローレイト (MFR): 流動性の指標で ASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷重5Kg、溶融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量 (g/10min.) から求めた。

(7) 難燃性及びドリップ性

ポリブタジエン	10.5 重量%
スチレン	74.2 "
エチルベンゼン	15.0 "
α-メチルスチレン2量体	0.27 "
1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ)	
-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	0.03 "

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行なった。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性スチレン樹脂を得た (HIPS-1と称する)。得られたゴム変性スチレン樹脂を分析した結果、ゴム含量は14重量%、ゴムの重量平均粒子径は2.4μm、還元粘度 η_{sp}/c は0.53デシリットル/gであった。

【0046】② ポリスチレン (GPPS)

市販のポリスチレン [旭化成工業 (株) 製 商品名スタイロン680 (GPPSと称する)] を用いた。

③ ポリフェニレンエーテル (PPE) の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2, 6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーをろ別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た (PPEと称する。)。還元粘度は0.55デシリ

* UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法により評価した (1/8インチ及び1/12インチ試験片での評価)。

【0044】

【実施例1】

(イ) 熱可塑性樹脂の製造

① ゴム変性スチレン系樹脂 (HIPS) の製造

ポリブタジエン [(シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=95/2/3) (日本ゼオン (株) 製、商品名Nipol 1220SL)] を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0045】

10.5 重量%
74.2 "
15.0 "
0.27 "
0.03 "

20 ットル/gであった。

【0047】また、このPPEとポリスチレン (旭化成工業 (株) 製 商品名スタイロン685) を重量比で70/30で混合し、2軸押出機で350℃で溶融押出を行なった。得られたペレットをPPE-MBと称する。

(ロ) 有機リン化合物 (ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物) の製造

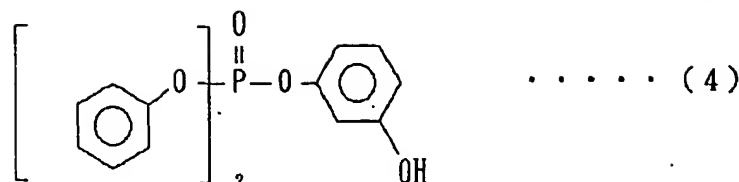
フェノール122.7重量部 (モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部 (モル比0.01) をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部 (モル比1.0) を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部 (モル比1.0) を加え更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物 (以下FRと称する) を得た。この混合物をGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により分析したところ、下記式4で示されるジフェニルレゾルシニルホスフェート (以下TPP-OHと称する) と下記式12で示されるトリフェニルホスフェート (以下TPPと称する) と、芳香族縮合リン酸エステル (以下TPPダイマーと称する) からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0048】

【化12】

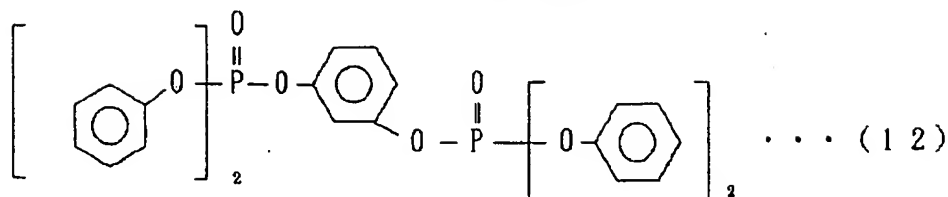
13

14



【0049】

* * 【化13】



【0050】 (ハ) トリアジン骨格含有化合物

トリアジン骨格含有化合物として市販のメラミンシアムレート〔日産化学(株)製 商品名 MC610 (MCと称する)〕を用いた。また、上記MCの10重量%減量温度は351.8℃であった。

(ニ) 高級脂肪酸アミド

高級脂肪酸アミドとして、市販のエチレンビスステアリルアミド〔花王(株)製商品名花王ワックスEBFFを用いた (EBSと称する)〕。

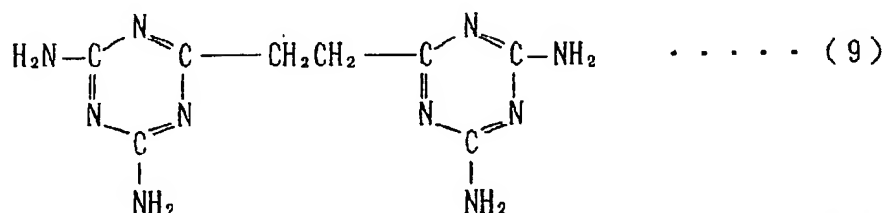
(ホ) 組成物の調製及び評価

上記HIPS-1/GPPS/PPE-MB/FR/MC/EBSを重量比で50/21/29/18/14/2の比率で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、熔融温度250℃回転数50rpmで5分間熔融した。このようにして得られた重合体組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、難燃性、揮発性ピカット軟化温度、アイゾット衝撃強さ及びメルトフローレイト (MFR) の評価を行った。表1にその結果を示す。

【0051】 また一方では、上記樹脂組成物を30mmφの2軸押出機 (ナカタニ機械(株)製 型式AS30) で260℃で熔融押出し、ペレットを作製した。このようにして得られたペレットを射出成形機 (東芝機械(株)製 型式IS80A) でシリンダー温度230℃、金型温度20℃、射出時間10秒、冷却時間15秒の条件で連続的に運転し、50ショット後の金型表面を観察した。表1に示したように本発明の樹脂組成物を用いると金型表面に付着物は見られなかった。

【0052】

※



【0056】 (ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記SGを用いるこ

※ 【実施例2】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (SG) の製造

サクシノニトリル (NC(CH₂)₂CN) 100重量部 (モル比1) と下記式13で示されるジシアンジアミド231重量部 (モル比2.2) とポリエチレングリコールモノエチルエーテル1690重量部をフラスコに取り115~124℃で加熱溶解した (溶液I)。一方、85重量%の水酸化カリウム25.4重量部を、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル185重量部に50℃で溶解した溶液を上記溶液Iに10~15分で滴下し、120~124℃で3時間反応したところ結晶が析出した。

【0053】

【化14】



【0054】 次いで、この反応液を80~90℃で熱時濾過し、更にポリエチレングリコールモノエチルエーテルで十分に洗浄後、ホモナイザーで粉砕し真空乾燥を行なった。このようにして得られた下記式9で示されるサクシノグアナミン (以後SGと称する) の収率は90.0%であった。また上記SGの10重量%減量温度は391.9℃であった。

【0055】

【化15】

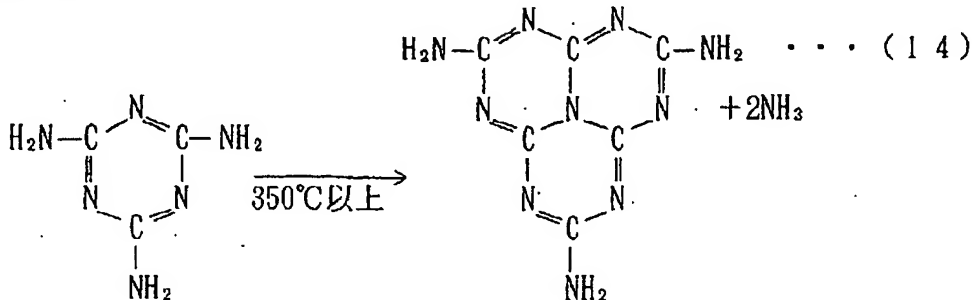
と以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0057】

【実施例3】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (メレム)

トリアジン骨格含有化合物として下記式14で示される
メラミンの熱分解反応によって得られたメレム (日産化*)



【0059】 (ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記メレムを用いる
こと以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1に
その結果を示す。

【0060】

【実施例4】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (メロン)

トリアジン骨格含有化合物としてメラミンの熱分解反応
によって得られたメロン (日産化学 (株) 製) を用い
た。また上記メロンの10重量%減量温度は522.1
℃であった。

(ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記メロンを用いる
こと以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1に
その結果を示す。

【0061】

【比較例1】 実施例1において、MCを用いないこと以
外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結
果を示す。表1によると、トリアジン骨格含有化合物を
用いないと難燃性が劣ることが分かる。

【0062】

【比較例2】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (メラミン)

トリアジン骨格含有化合物として、市販のメラミン〔三
井東圧化学 (株) 製 (MLと称する)〕を用いた。また
上記メラミンの10重量%減量温度は276.4℃であ
った。

(ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記MLを用いるこ
と以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にそ
の結果を示す。また表1に示したようにトリアジン骨格
含有化合物としてメラミンを用いると、射出成形時に金
型表面に白色粉体が多数付着していた。

【0063】

【実施例5】 実施例1において、樹脂組成物をHIPS
-1/PPE-MB/FR/MC/EBS=74/26

*学 (株) 製) を用いた。また上記メレムの10重量%減
量温度は369.3℃であった。

【0058】

【化16】

／19／15 (重量比) に変更すること以外、実施例1
と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0064】

【実施例6】 実施例1において、樹脂組成物をHIPS
-1/PPE-MB/FR/MC/EBS=77/23
20 /19/15/2 (重量比) に変更すること以外、実施
例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示
す。

【0065】

【実施例7】 実施例5において、MCの代わりにSGを
用いること以外、実施例5と同一の実験を繰り返した。
表1にその結果を示す。

【0066】

【実施例8】 実施例6において、MCの代わりにSGを
用いること以外、実施例6と同一の実験を繰り返した。
30 表1にその結果を示す。

【0067】

【実施例9】

(イ) ゴム変性スチレン系樹脂

実施例1のHIPS-1の製造において、ミネラルオイル
(流動パラフィン) (松村石油研究所 (株) 製、商品
名スモイルPS-260) を樹脂成分中に2重量%添加
すること以外、HIPS-1と同一の重合を行なった。

(HIPS-2と称する)

(ロ) 含リン難燃剤

含リン難燃剤として、実施例1の有機リン化合物FRと
共に赤リン粉末〔(燐化学工業 (株) 製、商品名ノーバ
エクセル150 (RPと称する))〕を併用する。

(ハ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、樹脂組成物を上記HIPS-2/P
PE-MB/FR/RP/MC/EBS=80/20/
20/0.8/16/2 (重量比) に変更すること以
外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結
果を示す。

【0068】

【表1】

例	組成物						UL94-V0 法による 燃焼テスト			MFR (g/10分)	アイゾット衝撃 強度 (kg-cm/cm)	ヒック ト軟化 温度 (℃)	履歴性テスト	
	(A)熱可塑性樹脂		(B)含リン難燃剤		(C)トリアジン骨格含有化合物 量 (種)	(D)高級脂肪族アミド (g/g)	消火時間 (秒)	炎の 下	判定					
	ゴム弾性 スチレン系樹脂 (HIPS)	ポリスチレン (GPPS)	ポリフェニレンエーテル (PPE-MB)	有機リン化合物 (FR)									赤リン (RP)	
実施例 1	5.0 (HIPS-1)	2.1	2.9	1.8	0	14 ^{*1} (MC)	2	3.5	無	V-0	3.5	104.3	349.3	無
実施例 2	5.0 (HIPS-1)	2.1	2.9	1.8	0	14 ^{**} (SG)	2	3.5	無	V-0	4.0	104.2	350.7	無
実施例 3	5.0 (HIPS-1)	2.1	2.9	1.8	0	14 (MC)	2	4.5	無	V-0	5.1	103.2	344.6	無
実施例 4	5.0 (HIPS-1)	2.1	2.9	1.8	0	14 (MC)	2	4.2	無	V-0	3.4	104.3	363.7	無
比較例 1	5.0 (HIPS-1)	2.1	2.9	1.8	0	0	2	5.0	有	V-2	4.8	104.2	355.1	無
比較例 2	5.0 (HIPS-1)	2.1	2.9	1.8	0	14 ^{**} (ML)	2	2.7	無	V-0	3.7	104.0	312.9	白色粉体 多量付着
実施例 5	7.4 (HIPS-1)	0	2.6	1.9	0	15 ^{*1} (MC)	2	4.0	無	V-0	3.7	103.8	341.5	無
実施例 6	7.7 (HIPS-1)	0	2.3	1.9	0	15 ^{*1} (MC)	2	4.5	無	V-0	4.6	101.5	337.8	無
実施例 7	7.4 (HIPS-1)	0	2.5	1.9	0	15 ^{**} (SG)	2	4.0	無	V-0	4.1	102.7	347.8	無
実施例 8	7.7 (HIPS-1)	0	2.3	1.9	0	15 ^{**} (SG)	2	5.0	無	V-0	4.8	101.6	345.6	無
実施例 9	8.0 (HIPS-2)	0	2.0	2.0	0.8	16 ^{*1} (MC)	2	3.9	無	V-0	9.4	94.1	327.6	無

*1 MC : メラニンアスレート
*2 SG : サクシノグアナミン
*3 ML : メラミン

【0069】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物

である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、特に揮発性が少ないために射出成形時の金型付着物がなく、これら産業界に果たす役割は大きい。